

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年7月24日 (24.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/059640 A1

(51) 国際特許分類7: B41M 5/30, 5/28

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00262

(22) 国際出願日: 2003年1月15日 (15.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

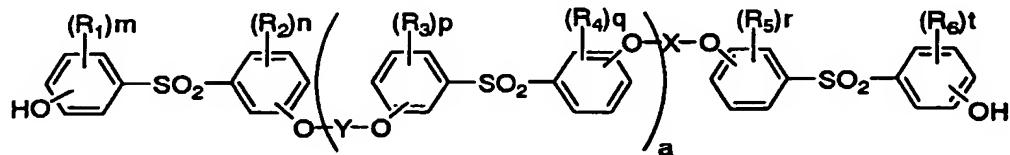
(30) 優先権データ:  
特願2002-8603 2002年1月17日 (17.01.2002) JP(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本製紙  
株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 1-4-1 Tokyo  
(JP).王子 5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内  
Tokyo (JP). 福地 忠一 (FUKUCHI, Tadakazu) [JP/JP]; 〒  
114-0002 東京都 北区 王子 5-21-1 日本製紙株式  
会社 商品研究所内 Tokyo (JP).(74) 代理人: 田中 宏, 外 (TANAKA, Hiroshi et al.); 〒105-  
0001 東京都 港区 虎ノ門一丁目 19番 14号 邦楽ビ  
ル 7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, ID, KR, US.

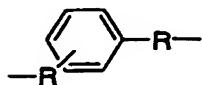
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, SK, TR).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイドスノート」を参照。

(54) Title: THERMAL RECORDING MEDIUM

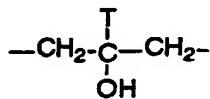
(54) 発明の名称: 感熱記録体



(A)



(B)



(C)

(57) **Abstract:** A thermal recording medium comprising a support and a thermal recording layer formed thereon containing as the main components a colorless or light-colored basic leuco dye and a developer, wherein the thermal recording layer comprises an acrylic emulsion and colloidal silica and contains as the developer at least one diphenyl sulfone crosslinking-type compound represented by the general formula (A): (A) wherein X and Y are each independently a linear or branched hydrocarbon group which has 1 to 12 carbon atoms and may have an unsaturated bond or an ether linkage, or a group represented by the general formula (B) or (C): (B) (C) (wherein R is methylene or ethylene; and T is hydrogen or alkyl having 1 to 4 carbon atoms); R<sub>1</sub> to R<sub>6</sub> are each independently halogeno, alkyl having 1 to 6 carbon atoms, or alkenyl; m, n, p, q, r, and t are each an integer of 0 to 4, with the proviso that when m, n, p, q and/or t is 2 or above, the plural corresponding substituents may be different from each other; and a is an integer of 0 to 10.

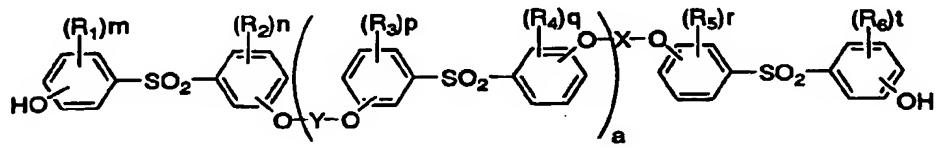
[続葉有]

WO 03/059640 A1



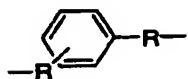
(57) 要約:

支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顔色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、感熱記録層にアクリルエマルジョンとコロイダルシリカとを含有し、さらに該顔色剤として下記一般式 (A) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種を含有する感熱記録体。

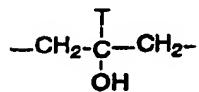


(A)

[式中、X及びYは各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数1～12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表し、または、



もしくは、



(Rはメチレン基またはエチレン基を表し、Tは水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表す。)

R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基を示す。またm、n、p、q、r、tは0～4までの整数を表し、

2以上のときR<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>は、それぞれ異なっていてもよい。aは0～10の整数を表す。]

## 明 細 書

## 感熱記録体

## 技術分野

本発明は、耐水性が付与された感熱記録体に関するものである。

## 背景技術

一般に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料と顕色剤との熱による発色反応を利用して記録画像を得る感熱記録体は、発色が非常に鮮明であることや、記録時に騒音がなく装置も比較的安価でコンパクト、メンテナンス容易であるなどの利点から、ファクシミリやコンピューター分野、各種計測器等に広く実用化されている。さらに最近では、ラベル、チケットの他、屋外計測用のハンディターミナルや配送伝票など、各種プリンター、プロッターの出力媒体として用途も急速に拡大しつつある。これらの用途の場合、屋外で使用されることが多く、雨などの水分や湿気、日光、真夏の車内の高温状態など、従来に比べて過酷な環境下での使用に耐える品質性能が必要となる。

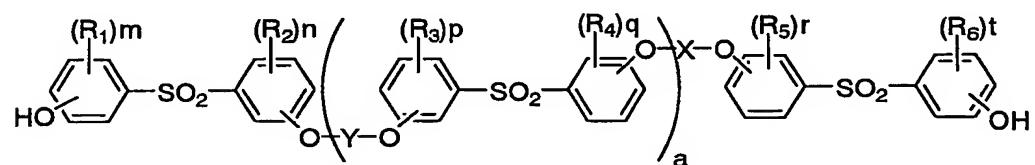
耐水性の改善に関しては、特開昭55-159993号公報に水溶性接着剤と各種架橋剤を併用すること、特開昭57-189889号公報に架橋性の高い水溶性接着剤を用いることが記載されているが、まだ不十分である。一方、酢酸ビニルエマルジョン、アクリルエマルジョンやSBRラテックスのような疎水性樹脂エマルジョンを感熱記録層の接着剤として使用することによって、耐水性を向上させることも知られているが、記録時にヘッドカス付着やスティッキングが発生することがあり、使用に際して問題がある。また、特開平7-266711号公報では、自己架橋性アクリルエマルジョンとコロイダルシリカ、及び／又はコロイダルシリカとアクリル系ポリマー又

はスチレン・アクリル系ポリマーとの複合粒子エマルジョンを用いることが提案されているが、多湿な環境下で保持した場合に白紙部の地色に劣るなど、実用上満足できる感熱記録体は未だ得られていない。

本発明は、耐水性に優れるとともに、印刷適性および印字走行性が良好で、さらに多湿環境下で保持した際に白紙部の地色着色の少ない感熱記録体を提供することを目的とする。

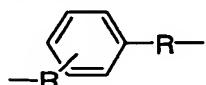
### 発明の開示

本発明は、支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顔色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、感熱記録層にアクリルエマルジョンとコロイダルシリカとを含有し、さらに該顔色剤として下記一般式 (A) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする感熱記録体に関する。

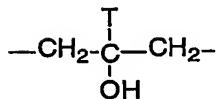


(A)

[式中、X 及び Y は各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数 1 ~ 12 の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表し、または、



もしくは、



(Rはメチレン基またはエチレン基を表し、Tは水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表す。)

R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基を示す。またm、n、p、q、r、tは0～4までの整数を表し、2以上のときR<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>は、それぞれ異なっていてもよい。aは0～10の整数を表す。]

本発明では、感熱記録層にアクリルエマルジョンとコロイダルシリカとを含有することにより、耐水性に優れた感熱記録体が得られる。しかし、コロイダルシリカの活性が高いためか、感熱記録層中に含有すると多湿環境下で保持した場合に白紙部の地色が低下する傾向がある。本発明者らは鋭意検討の結果、一般式(A)で示される特定の化合物を顕色剤として使用することによりこの問題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の感熱記録体を得るには、例えば、塩基性ロイコ染料および顕色剤をそれぞれバインダーとともに分散した分散液と、アクリルエマルジョン、コロイダルシリカ、顔料等その他必要な添加剤を加えて混合し、感熱記録層塗液を調製し基材上に塗布乾燥して感熱記録層を形成することにより製造することができる。

本発明において、アクリルエマルジョンとコロイダルシリカとは、混合して感熱記録層中に含有されることが重要である。コロイダルシリカをアクリル樹脂成分中に導入した複合粒子タイプも知られているが、このような複合粒子は混合した場合に比べて耐水性に劣り、本発明では用いられない。この

理由は明らかではないが、アクリルエマルジョンとコロイダルシリカとの結合状態によるものと考えられる。複合粒子タイプでは、アクリル粒子の周囲にコロイダルシリカが重合結合によって強く結合しており、感熱記録層の接着剤（バインダー）として使用しても、コロイダルシリカの存在によってアクリル粒子同士が融着しにくくなり、成膜性が阻害されると考えられる。一方、混合の場合は、コロイダルシリカは吸着によってアクリル粒子に弱く結合し、アクリル粒子同士による成膜を妨げることがないため強固な膜が形成され、ひいては耐水性が向上すると考えられる。

本発明で用いられるアクリルエマルジョンとしては、例えば、酢酸ビニルーアクリル酸共重合物、酢酸ビニルーメタクリル酸共重合物、酢酸ビニルーアクリル酸アルキル共重合物、酢酸ビニルーメタクリル酸アルキル共重合物、アクリロニトリルーアクリル酸共重合物、アクリロニトリルーアクリル酸アルキル共重合物、アクリロニトリルーメタクリル酸アルキル共重合物、アクリロニトリルーメタクリル酸ーアクリル酸アルキルーメタクリル酸アルキルースチレン共重合物、アクリロニトリルーメタクリル酸ジアルキルアミノアルキルーアクリルアミド共重合物、アクリル酸ーメタクリル酸共重合物、アクリル酸ーアクリル酸アルキル共重合物等の金属塩、アクリル酸ーアクリル酸アルキルーアクリルアミド共重合物、アクリル酸ーメタクリルアミドースチレン酸共重合物、メタクリル酸ーアクリル酸アルキルーメタクリル酸アルキル共重合物、メタクリル酸金属塩ーアクリル酸アルキルーメタクリル酸アルキル共重合物、メタクリル酸ーアクリル酸アルキルーメタクリル酸アルキルーアクリルアミド共重合物、メタクリル酸ーメタクリル酸アルキル共重合物、アクリル酸アルキルーアクリルアミドースチレン共重合物、メタクリル酸アルキルーアクリル酸アルキルー無水マレイン酸共重合物、メタクリル酸アルキルーアクリル酸アルキルー無水マレイン酸金属塩共重合物、アクリル酸アルキルースチレンー無水マレイン酸金属塩共重合物、メタクリル酸アル

キルーフマル酸共重合物、アクリル酸アルキル-イタコン酸金属塩共重合物等およびこれらの変性物を、必要に応じて乳化剤等を用いて水系エマルジョンとし用いることができる。

上記のアクリルエマルジョンにおいて、アルキルとはメチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル等の炭素数10以下の飽和炭化水素が挙げられ、また金属塩としてはアンモニウム、Li、Na、K、Mg、Ca、Al等の塩が挙げられる。

本発明で用いられるコロイダルシリカは、無水珪酸の超微粒子を水中に分散させたコロイド溶液として使用される。コロイダルシリカの粒子の大きさは10～25nmのものが好ましく、より好ましくは10～20nmである。小さすぎるとコロイダルシリカ分散液の安定性が劣ったり、大きすぎるとアクリルエマルジョンとの結合が弱くなり、ヘッドカス付着やスティッキングが発生する原因となりやすい。また、コロイド溶液のpHは約7～10のものが好ましく使用される。

アクリルエマルジョンの配合量としては、感熱記録層100重量部（以下重量部は固形換算とする）に対して3～50重量部配合することが好ましく、より好ましくは5～30重量部である。少なすぎると耐水性が不足し、多すぎると感度低下が起こりやすい。コロイダルシリカの好ましい配合量は、アクリルエマルジョン100重量部に対して1～100重量部が好ましく、より好ましくは10～60重量部である。少なすぎるとヘッドカス付着やスティッキングが発生したり、多すぎると感熱記録層塗料の経時安定性に問題が出やすい。

本発明では、顕色剤として一般式（A）で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物を用いる。本発明において、優れた効果が得られる理由は明らかではないが、一般式（A）で表される化合物は構造中に占める水酸基（OH基）の割合が少なく親水性が小さいためか、多湿条件下などで顕色反応が

引き起こされることがないと考えられる。

一般式 (A) で表される化合物は、特開平10-29969号に記載されているものであり、例えば日本曹達製商品名D-90として入手可能である。一般式 (A) のジフェニルスルホン架橋型化合物において、X及びYで表される基を具体的に示すと以下のものが挙げられる。メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、メチルエチレン基、メチレンエチレン基、エチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、1-メチルデトラメチレン基、1,3-ジメチルトリメチレン基、1-エチル-4-メチル-2-トトラメチレン基、ビニレン基、プロペニレン基、2-ブテニレン基、エチニレン基、2-ブチニレン基、1-ビニルエチレン基、エチレンオキシエチレン基、テトラメチレンオキシテトラメチレン基、エチレンオキシエチレンオキシエチレン基、エチレンオキシメチレンオキシエチレン基、1,3-ジオキサン-5,5-ビスマチレン基、1,2-キシリル基、1,3-キシリル基、1,4-キシリル基、2-ヒドロキシトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-メチルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-エチルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-プロピルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-イソプロピルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-ブチルトリメチレン基等が挙げられる。

R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub> のアルキル基又は、アルケニル基は、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub> のアルキル基又は、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub> のアルケニル基であり、具体的な例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル

基、2-メチルペンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1,3-ブタンジエニル基、2-メチル-2-プロペニル基等が挙げられる。

また、ハロゲン原子としては塩素、臭素、フッ素、ヨウ素を表す。

一般式 (A) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物は、置換基および／または  $\alpha$  の数が違う数種類のものを混合して使用することができ、その含有比率は任意である。また混合する方法も粉体での混合、水等に分散した分散液の状態による混合、製造条件により複数の種類のジフェニルスルホン架橋型化合物を同時に生成含有させる方法など特に制限はない。一般式 (A) で表される化合物としては、具体的に以下に例示することができる。

4, 4'-ビス [4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] - 2-トランス-ブテニルオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ - 4-ブチルオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ - 3-プロピルオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ - 2-エチルオキシ] ジフェニルスルホン

4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ - 4-ブチルオキシ] - 4' - [4- (4-ヒドロキシフェニルスルフォニル) フェノキシ - 3-プロピルオキシ] ジフェニルスルホン

4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ - 4-ブチルオキシ] - 4' - [4- (4-ヒドロキシフェニルスルフォニル) フェノキシ - 2-エチルオキシ] ジフェニルスルホン

4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ - 3-プロピルオキシ] - 4' - [4- (4-ヒドロキシフェニルスルフォニル) フェ

ノキシー 2-エチルオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4' -ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ -5-ペンチルオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4' -ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ -6-ヘキシルオキシ] ジフェニルスルホン

4- [4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] -2-トランス-ブテニルオキシ] -4' - [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-4-ブチルオキシ] ジフェニルスルホン

4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-トランス-ブテニルオキシ] -4' - [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-3-プロピルオキシ] ジフェニルスルホン

4- [4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] -2-トランス-ブテニルオキシ] -4' - [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチルオキシ] ジフェニルスルホン

1, 4-ビス [4- [4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-トランス-ブテニルオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] -シス-2-ブテン

1, 4-ビス [4- [4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-トランス-ブテニルオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] -トランス-2-ブテン

4, 4' -ビス [4- [4- (2-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ブチルオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4' -ビス [4- [2- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ブチルオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4' -ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ] ジフェニルスルホン

4, 4' - ビス [4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル - 1, 4 - フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4' - ビス [4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル - 1, 3 - フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4' - ビス [4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル - 1, 2 - フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

2, 2' - ビス [4 - [4 - (4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ - 2 - エチレンオキシエトキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] ジエチルエーテル

$\alpha$ ,  $\alpha'$  - ビス [4 - [4 - (4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル - 1, 4 - フェニレンビスメチレンオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] - p - キシレン

$\alpha$ ,  $\alpha'$  - ビス [4 - [4 - (4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル - 1, 3 - フェニレンビスメチレンオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] - m - キシレン

$\alpha$ ,  $\alpha'$  - ビス [4 - [4 - (4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル - 1, 2 - フェニレンビスメチレンオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] - o - キシレン

2, 4' - ビス [2 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ - 2 - エチレンオキシエトキシ] ジフェニルスルホン

2, 4' - ビス [4 - (2 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ - 2 - エチレンオキシエトキシ] ジフェニルスルホン

4, 4' - ビス [3, 5 -ジメチル - 4 - (3, 5 -ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ - 2 - エチレンオキシエトキシ] ジフェニルスルホン

4, 4' - ビス [3 -アリル - 4 - (3 -アリル - 4 - ヒドロキシフェニ

ルスルホニル) フエノキシ-2-エチレンオキシエトキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) 1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) 1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) 1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フエノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ] ジフェニルスルホン

1, 3-ビス[4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フエノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ] フェニルスルホニル] フエノキシ] -2-ヒドロキシプロパン

また、一般式(A)で表される数種類のジフェニルスルホン架橋型化合物

を混合して使用する場合に特に好ましい組成物は、 $R_1 \sim R_6$  が同一で、 $a$  の値のみが異なる 2 種以上を含有するものである。このような化合物であれば製法も簡便であり、原料の反応比率を変更することにより  $a$  の値の異なる化合物を、任意の含有比率で一度に合成することができる。これらのうち、特に  $a = 0$  で表される化合物は、特開平 7-149713 号、国際公開 WO 93/06074、WO 95/33714 号に記載の化合物であり、代表的には、

1, 3-ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] -2-ヒドロキシプロパン

1, 1-ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] メタン 1, 2-ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] エタン

1, 3-ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] プロパン

1, 4-ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ブタン

1, 5-ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ペンタン

1, 6-ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ヘキサン

$\alpha, \alpha'$  -ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] -p-キシレン

$\alpha, \alpha'$  -ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] -m-キシレン

$\alpha, \alpha'$  -ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] -o-キシレン

2, 2' - ビス [4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ジエチルエーテル

4, 4' - ビス [4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ジブチルエーテル

1, 2 - ビス [4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] エチレン

1, 4 - ビス [4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] - 2 - ブテン

が挙げられる。

本発明で使用する塩基性ロイコ染料としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙分野で公知のものは全て使用可能であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、フルオレン系、ジビニル系化合物等が好ましい。以下に代表的な無色ないし淡色の染料（染料前駆体）の具体例を示す。また、これらの染料前駆体は単独または2種以上混合して使用してもよい。

<トリフェニルメタン系ロイコ染料>

3, 3 - ビス (p - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド [別名クリスタルバイオレットラクトン]

3, 3 - ビス (p - ジメチルアミノフェニル) フタリド [別名マラカイトグリーンラクトン]

<フルオラン系ロイコ染料>

3 - ジエチルアミノ - 6 - メチルフルオラン

3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン

3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - (o, p - ジメチルアニリノ) フルオラン

3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-メチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ベンジルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-p-メチルアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-ベンゾ[a]フルオラン

3-ジエチルアミノ-ベンゾ[*c*]フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(*o*、*p*-ジメチルアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(*o*-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(*p*-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(*o*-フルオロアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(*m*-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチルクロロフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-*p*-メチルアニリノフルオラン  
3-ジブチルアミノ-7-(*o*-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-7-(*o*-フルオロアニリノ)フルオラン  
3-ジ-*n*-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-ジ-*n*-ペンチルアミノ-6-メチル-7-(*p*-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジ-*n*-ペンチルアミノ-7-(*m*-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン  
3-ジ-*n*-ペンチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン  
3-ジ-*n*-ペンチルアミノ-7-(*p*-クロロアニリノ)フルオラン

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-エチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-エチル-N-キシリルアミノ)-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン  
3-(N-エチル-p-トルイディノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-クロロ-7-アニリノフルオラン  
3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-エチル-N-エトキシプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-シクロヘキシリルアミノ-6-クロロフルオラン  
2-(4-オキサヘキシル)-3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
2-(4-オキサヘキシル)-3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

ニリノフルオラン

2-(4-オキサヘキシル)-3-ジプロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

2-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-メトキシ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-クロロ-3-メチル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-クロロ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-ニトロ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-アミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-フェニル-6-メチル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-ベンジル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-ヒドロキシ-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

3-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノア

ニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジブチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2、4-ジメチル-6-[(4-ジメチルアミノ)アニリノ]フルオラン  
<フルオレン系ロイコ染料>

3、6、6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9、3'-フタリド]

3、6、6'-トリス(ジエチルアミノ)スピロ[フルオレン-9、3'-フタリド]

<ジビニル系ロイコ染料>

3、3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4、5、6、7-テトラブロモフタリド

3、3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4、5、6、7-テトラクロロフタリド

3、3-ビス-[1、1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4、5、6、7-テトラブロモフタリド

3、3-ビス-[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4、5、6、7-テトラクロロフタリド  
<その他>

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-シクロヘキシルエチルアミノ-2-メトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3、3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3、6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-4-(3'-ニトロ)アニノラクタム

3、6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-4-(4'-ニトロ)アニノラクタム

1、1-ビス-[2'、2'、2''、2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-2、2-ジニトリルエタン

1、1-ビス-[2'、2'、2''、2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-2-β-ナフトイルエタン

1、1-ビス-[2'、2'、2''、2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-2、2-ジアセチルエタン

ビス-[2、2、2'、2'-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-メチルマロン酸ジメチルエステル

本発明において、感熱記録層に含まれる接着剤いわゆるバインダーとしては、前記のアクリルエマルジョンとコロイダルシリカとを主として用いるが、塗料の流動性向上などのため、本発明の所望の効果を阻害しない範囲で感熱記録層用接着剤として一般的に知られているものを用いることもできる。具体的には、重合度が200～1900の完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アマイド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロール、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラール、ポリスチレンおよびそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロ

樹脂を例示することができる。これらの高分子物質は水、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等の溶剤に溶かして使用するほか、水または他の媒体中に乳化あるいはペースト状に分散した状態で使用し、要求される品質に応じて併用することも可能である。

また本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、従来公知の増感剤を使用することができる。かかる増感剤としては、エチレンビスアミド、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、1, 2-ジ-(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、 $\beta$ -ベンジルオキシナフタレン、4-ビフェニル-p-トリルエーテル、m-ターフェニル、1, 2-ジフェノキシエタン、4, 4'-エチレンジオキシビス-安息香酸ジベンジルエステル、ジベンゾイルオキシメタン、1, 2-ジ-(3-メチルフェノキシ)エチレン、1, 2-ジフェノキシエチレン、ビス〔2-(4-メトキシフェノキシ)エチル〕エーテル、p-ニトロ安息香酸メチル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル- $\alpha$ -ナフチルカーボネート、1, 4-ジエトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニル、オルトルエンスルホンアミド、パラトルエンスルホンアミドを例示することができるが、特にこれらに制限されるものではない。これらの増感剤は、単独または2種以上混合して使用してもよい。

本発明で使用する顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成力オリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウムなどの無機系顔料、または有機系顔料などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に、平均粒径3~30  $\mu\text{m}$ の無機系顔料が好ましい。

上記のアクリルエマルジョンとコロイダルシリカとを併用する場合、特に

低温環境下においてはアクリルエマルジョンの粘着性のためかヘッドカス付着やスティッキングが発生して、記録画像に抜け等が生じることがある。感熱記録体は冬場や寒冷地でも使用されるため、どのような環境下でも印字走行性が良好であることが必要である。本発明では、比較的大きな粒径の無機系顔料を用いることにより、この問題を解決し得ることを見出したものであり、平均粒径 3～30 μm、より好ましくは 5～20 μm、最も好ましくは 8～15 μm の無機系顔料を用いることが望ましい。本発明において、優れた効果が得られる理由は明らかではないが、比較的大きな平均粒径の無機系顔料を含有することにより、これらが感熱記録層より突出し、印字の際に印字ヘッドと感熱記録層との密着性を低下させるため、スティッキングの防止作用が出現するものと思われる。無機系顔料の平均粒径が小さすぎると、感熱記録層から突出しにくくなるために、上記効果が期待できず好ましくない。また大きすぎると記録画像の画質が低下したり、塗工の際に抜けによる引っ搔き傷（スクラッチ）や筋（ストリーク）等の塗工欠陥が発生しやすく、やはり好ましくない。なお、平均粒径は、顔料の電子顕微鏡写真から測定し、Feret 径を用い体積基準で算出した。

無機系顔料の中でも、水酸化アルミニウムが好ましく用いられる。アクリルエマルジョンとコロイダルシリカとを含有した塗液は、時間とともに粘度が上昇する傾向にあるが、本発明で規定される粒径の水酸化アルミニウムを含有した場合には、粘度上昇の開始時間が他の無機系顔料を含有する場合に比べてより遅くなるため、安定した操業を行う際に有利となる。この理由は定かではないが、水酸化アルミニウムが含有されると塗液が塩基性となるために、アクリルエマルジョンの安定性が向上するものと考えられる。

無機系顔料の配合量としては、固形分でアクリルエマルジョン 100 重量部に対して、5～200 重量部が好ましい。また、無機系顔料の吸油量が 100 ml / 100 g 以下であると、印刷適性が良好となり望ましい。この範

因の吸油量であることにより、アクリルエマルジョンなどの吸収による塗工層強度の低下が生じないためと考えられる。

このほかにワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、グリオキザールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。

また、本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、記録画像の耐油性等を付与する安定剤として、4, 4' - ブチリデン (6 - t - ブチル - 3 - メチルフェノール)、2, 2' - ジ - t - ブチル - 5, 5' - ジメチル - 4, 4' - スルホニルジフェノール、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - シクロヘキシルフェニル) ブタン、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、4 - ベンジルオキシ - 4' - (2, 3 - エポキシ - 2 - メチルプロポキシ) ジフェニルスルホンエポキシレジン等を添加することもできる。

本発明の感熱記録体に使用する塩基性ロイコ染料、顕色剤、その他の各種成分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、塩基性ロイコ染料1部に対して顕色剤0.5～1.0部、填料0.5～1.0部程度が使用される。

上記組成から成る塗液を紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布等任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録シートが得られる。またこれらを組み合わせた複合シートを支持体として使用してもよい。

塩基性ロイコ染料、顕色剤並びに必要に応じて添加する材料は、ボールミル、アトライター、サンドグライダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、アクリルエマルジョン、コロイダルシリカおよび目的に応じて各種の添加材料を加えて塗液とする。塗布する手段は特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従って塗

布することができ、例えばエアーナイフコーティー、ロッドブレードコーティー、ビルブレードコーティー、ロールコーティーなど各種コーティーを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が適宜選択され使用される。感熱記録層の塗布量は通常乾燥重量で  $2 \sim 12 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは  $3 \sim 10 \text{ g/m}^2$  の範囲である。

塗工方式の中でも、本発明において感熱記録層は、エアーナイフコーティーを用いたエアーナイフ塗工方式によって形成されることが好ましい。エアーナイフ塗工方式は、塗工速度、エアーナイフ圧等によって塗布量をコントロールする方式である。感熱記録層の塗工方式としては、従来ベントブレードやバーブレード等が一般であるが、アクリルエマルジョンを使用した感熱記録層塗液は、ポリビニルアルコール等のバインダーを使用した場合と比較して粘性が低く、塗布量を確保することが困難であり、そのため十分な発色感度が得られにくいと考えられる。これに対しエアーナイフ塗工方式は、従来のベントブレード塗工方式やバーブレード塗工方式に比較して塗布量のコントロール範囲が広いという利点によって、所望する塗布量の確保を可能にすると考えられる。エアーナイフコーティーの塗工速度は  $30 \sim 1500 \text{ m/min}$ 、エアーナイフ圧は  $200 \sim 800 \text{ mmHg}$  の範囲が適当である。

本発明の感熱記録体はさらに、保存性を高める目的で、高分子物質等のオーバーコート層を感熱記録層上に設けたり、発色感度を高める目的で、填料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱記録層の下に設けることもできる。支持体の感熱記録層とは反対面にバックコート層を設け、カールの矯正を図ることも可能である。また、各層の塗工後にスーパーカレンダーがけ等の平滑化処理を施すなど、感熱記録体分野における各種公知の技術を適宜付加することができる。

## 実施例

以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。なお、各実施例中、特にことわらない限り「部」は「重量部」を示す。

## [一般式 (A) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の合成例]

水 21.2 g 中に水酸化ナトリウム 16.0 g (0.4 モル) を加え、溶解後 B P S 50.0 g (0.2 モル) を加えた。次に 105°C にて、ビス (2-クロロエチル) エーテル 14.3 g (0.10 モル) を加え、110°C ~ 115°C で 5 時間反応させた。反応終了後、反応液に水 375 ml を加え、90°C にて 1 時間攪拌した。室温まで冷却後、20% 硫酸にて中和し析出晶を濾別、白色結晶 39.3 g を得た。ビス (2-クロロエチル) エーテルからの収率は 88% であった。高速液体クロマトグラフィーにより次のような組成であった。但し、カラムは Mighty sil RP-18 (関東化学製)、移動相は CH<sub>3</sub>CN : H<sub>2</sub>O : 1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 700 : 300 : 5、UV 波長は 260 nm である。

a = 0 : 保持時間	1.9 分 : 面積%	32.9
a = 1 : 保持時間	2.3 分 : 面積%	21.7
a = 2 : 保持時間	2.7 分 : 面積%	12.8
a = 3 : 保持時間	3.4 分 : 面積%	8.8
a = 4 : 保持時間	4.2 分 : 面積%	5.8
a = 5 : 保持時間	5.4 分 : 面積%	3.5
a = 6 : 保持時間	7.0 分 : 面積%	2.2
a = 7 : 保持時間	9.0 分 : 面積%	1.7
a = 8 : 保持時間	11.8 分 : 面積%	1.3
a = 9 : 保持時間	15.4 分 : 面積%	1.3

## [実施例 1]

染料、顕色剤の各材料は、あらかじめ以下の配合の分散液をつくり、サンドグラインダーで平均粒径が  $0.5 \mu\text{m}$  になるまで湿式磨碎を行った。

<顕色剤分散液>

合成例の化合物	6. 0 部
10%ポリビニルアルコール水溶液	18. 8 部
水	11. 2 部

<染料分散液>

3-ジ- <i>n</i> -ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン (O D B - 2)	3. 0 部
10%ポリビニルアルコール水溶液	6. 9 部
水	3. 9 部

<増感剤分散液>

ステアリン酸アミド (平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ )	6. 0 部
10%ポリビニルアルコール水溶液	18. 8 部
水	11. 2 部

以下の組成物を混合し、感熱記録層塗液を得た。この塗液を坪量  $50 \text{ g/m}^2$  の上質紙にエアナイフコーテーを用いて塗工速度  $100 \text{ m/min}$ 、エアナイフ圧  $1000 \text{ mmHg}$  の条件で乾燥後の塗布量が  $6 \text{ g/m}^2$  となるように塗布乾燥し、スーパーカレンダーでベック平滑度が  $200 \sim 600$  秒になるように処理し、感熱記録体を得た。

顕色剤分散液	36. 0 部
染料分散液	13. 8 部
増感剤分散液	36. 0 部
水酸化アルミニウム (平均粒径 $8 \mu\text{m}$ 、吸油量 $20 \text{ ml/100 g}$ )	
50%分散液	26. 0 部

ステアリン酸亜鉛 30% 分散液 6.7部  
アクリルエマルジョン (クラリアントポリマー (株) 製; 商品名モビニール 735)

20.0部

コロイダルシリカ (平均粒径 12 nm) 5.0部

#### [実施例 2]

平均粒径 12 nm のコロイダルシリカの代わりに、平均粒径 30 nm のコロイダルシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### [実施例 3]

平均粒径 12 nm のコロイダルシリカの代わりに、平均粒径 50 nm のコロイダルシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### [実施例 4]

感熱記録層の形成において、平均粒径 8  $\mu$ m の水酸化アルミニウムの代わりに、平均粒径 8  $\mu$ m の炭酸カルシウム (吸油量 30 ml / 100 g) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### [実施例 5]

感熱記録層の形成において、平均粒径 8  $\mu$ m の水酸化アルミニウムの代わりに、平均粒径 10  $\mu$ m のシリカ (吸油量 150 ml / 100 g) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### [実施例 6]

感熱記録層の形成において、平均粒径 8  $\mu$ m の水酸化アルミニウムの代わりに、平均粒径 3  $\mu$ m の水酸化アルミニウムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### [比較例 1]

感熱記録層の形成において、顕色剤として合成例の化合物の代わりに、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール (BPA) を用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

## [比較例 2]

感熱記録層の形成において、顕色剤として合成例の化合物の代わりに、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(BPS)を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

## [比較例 3]

感熱記録層の形成において、コロイダルシリカを配合しない以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

## [比較例 4]

感熱記録層の形成において、アクリルエマルジョン20.0部とコロイダルシリカ5.0部の代わりに、ポリビニルアルコール(クラレ(株)製;商品名PVA117)20.0部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

## [比較例 5]

感熱記録層の形成において、アクリルエマルジョン20.0部とコロイダルシリカ5.0部の代わりに、アクリルエマルジョン/コロイダルシリカ複合型樹脂(クリアントポリマ(株)製;商品名モビニール8020)を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

上記の実施例および比較例で得られた感熱記録体について次のような評価を行い、その結果を表1に示す。なお表中、(1): 0.25 mJ/dot、(2): 0.34 mJ/dotで印字したことを表す。

## [発色感度]

大倉電機社製のTH-PMDを使用し、作成した感熱記録体に印加工エネルギー-0.25 mJ/dot、0.34 mJ/dotで印字を行った。印字後及び品質試験後の画像濃度はマクベス濃度計(アンバーフィルター使用)で測定した。

## [耐湿性]

未発色部のサンプル片を40°C、90%RHの環境下で24時間保持した後、

画像濃度をマクベス濃度計（アンバーフィルター使用）で測定し、着色の状態を次の基準で評価した。

画像濃度 0.20 未満：感熱記録体として実用性が高い

画像濃度 0.21 以上：感熱記録体として実用性が低い

#### [耐水性]

感熱記録体の表面に水滴を 1 滴垂らし、10 秒後にティッシュペーパーで 1 回擦って記録面の剥がれ度合いを目視判定し、次の基準で評価した。

○：記録面の剥がれがほとんどない

×：記録面の剥がれが多い

#### [印刷適性]

UV インクで感熱記録体の表面に RI 印刷を行った際の、インクの抜けの有無を次の基準で目視で評価した。

○：インクの抜けがない

△：インクの抜けがほとんどない

×：インクの抜けが多く見られる

#### [印字走行性]

大倉電機社製の TH-PM-D を使用し、作成した感熱記録体に 5 °C の環境下で印加工エネルギー 0.34 mJ/dot で印字を行った際の、ヘッドカス付着の有無とスティッキングの有無について次の基準で評価した。

##### <ヘッドカス付着>

○：ヘッドカス付着が見られない

△：ヘッドカス付着がやや見られる

×：ヘッドカス付着が見られる

##### <スティッキング>

○：スティッキングが起こらない

△：スティッキングがやや起こる

×：スティッキングが起こる

表 1

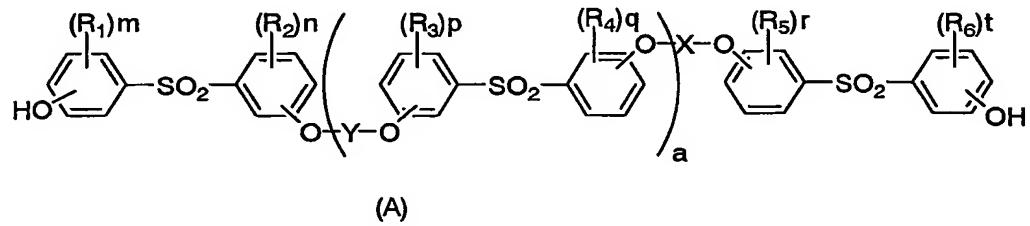
	発色感度		耐湿性	耐水性	印刷適性	印字走行性	
	(1)	(2)				ヘッドカス	スティッキング
実施例 1	0.90	1.15	0.14	○	○	○	○
実施例 2	0.88	1.12	0.15	○	○	○	○
実施例 3	0.86	1.10	0.14	○	○	△	△
実施例 4	0.90	1.20	0.14	○	○	○	○
実施例 5	0.88	1.19	0.14	○	△	○	○
実施例 6	0.91	1.21	0.14	○	○	○	△
比較例 1	1.00	1.23	0.22	○	○	○	○
比較例 2	0.97	1.22	0.40	○	○	○	○
比較例 3	0.85	1.10	0.15	○	○	×	×
比較例 4	0.90	1.13	0.15	×	×	○	○
比較例 5	0.88	1.13	0.14	×	○	△	△

### 産業上の利用可能性

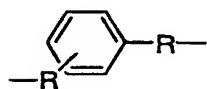
表 1 の結果からも明らかなように、本発明の感熱記録体は、感熱記録層の強度が向上し、耐水性および印刷適性が良好なものである。また、ヘッドカス付着やスティッキングの発生がなく印字走行性に優れるとともに、多湿環境下における白紙部の地色着色も改善され、極めて実用的価値が高い。

## 請求の範囲

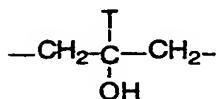
1. 支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、感熱記録層にアクリルエマルジョンとコロイダルシリカとを含有し、さらに該顕色剤として下記一般式 (A) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする感熱記録体。



[式中、X 及び Y は各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数 1 ~ 12 の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表し、または、



もしくは、



(R はメチレン基またはエチレン基を表し、T は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。)

R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルケニル基を示す。また m、n、p、q、r、t は 0 ~ 4 までの整数を表し、

2以上のとき  $R_1 \sim R_6$  は、それぞれ異なっていてもよい。aは0～10の整数を表す。]

2. 感熱記録層に平均粒径3～30  $\mu\text{m}$ の無機系顔料を含有することを特徴とする請求項1記載の感熱記録体。

3. 支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顔色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体の製造方法において、感熱記録層にアクリルエマルジョンとコロイダルシリカとを含有し、該感熱記録層塗工液を、エアナイフコーティングを用いて塗工することを特徴とする感熱記録体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00262

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' B41M5/30, B41M5/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' B41M5/30, B41M5/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-343831 A (Oji Paper Co., Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Full text (Family: none)	1
Y	JP 07-266711 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 17 October, 1995 (17.10.95), Full text (Family: none)	2 3 1,2
Y	JP 10-297109 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 10 November, 1998 (10.11.98), Full text (Family: none)	1

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 March, 2003 (25.03.03)Date of mailing of the international search report  
08 April, 2003 (08.04.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00262

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-297090 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 10 November, 1998 (10.11.98), Full text (Family: none)	1
Y	US 6037308 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 14 March, 2000 (14.03.00), Full text & JP 10-029969 A	1
Y	JP 10-000862 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 06 January, 1998 (06.01.98), Full text (Family: none)	1
A	JP 09-207435 A (Oji Paper Co., Ltd.), 12 August, 1997 (12.08.97), Full text (Family: none)	1
A	US 4977133 A (Kanzaki Paper Manufacturing Co., Ltd.), 11 December, 1990 (11.12.90), Full text & JP 01-196389 A	1

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B41M5/30, B41M5/28

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B41M5/30, B41M5/28

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-343831 A (王子製紙株式会社) 2000. 12. 12, 全文 (ファミリーなし)	1
Y		2
X	JP 07-266711 A (新王子製紙株式会社) 1995. 10. 17, 全文 (ファミリーなし)	3
Y		1, 2
Y	JP 10-297109 A (日本曹達株式会社) 1998. 11. 10, 全文 (ファミリーなし)	1

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

25. 03. 03

## 国際調査報告の発送日

08.04.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文



2H

3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 10-297090 A (日本曹達株式会社) 1998. 11. 10, 全文 (ファミリーなし)	1
Y	US 6037308 A (Nippon Soda Co., Ltd.) 2000. 03. 14, 全文 & JP 10-029969 A	1
Y	JP 10-000862 A (日本曹達株式会社) 1998. 01. 06, 全文 (ファミリーなし)	1
A	JP 09-207435 A (王子製紙株式会社) 1997. 08. 12, 全文 (ファミリーなし)	1
A	US 4977133 A (Kanzaki Paper Manufacturing Co., L td.) 1990. 12. 11, 全文 & JP 01-196389 A	1